

Shin-Etsu Shin-Etsu Silicone

LIMS (Liquid Injection Molding System): SELECTIVE SELF-ADHESIVE LIQUID SILICONE

allows integral plastic molding without primers

EXHIBIT

tabbies
B

Shin-Etsu Selective Self-adhesive Liquid Silicone offers good adhesion to thermoplastics without the need to apply primers. This Silicone bonds well to a variety of plastics but does not adhere to the metal surfaces of molds.

The short cycle times required for molding this Silicone, coupled with the ease with which the molding processes may be automated, leads to improved quality and productivity.

Major advantages

- Provides integral molding system through co-injection molding or insert molding
- Suitable for use with complicated thermoplastic parts
- Shortened process time through the elimination of primer application
- Provides a safer working environment by eliminating the use of solvent based primers

Major applications

- Automotive parts
- Electrical and electronic components
- Films and other industrial uses

Selective Self-adhesive Liquid Silicone allows the fabricator to while at the same time improving product quality.

The new Shin-Etsu Selective Self-adhesive Liquid Silicone bonds well to a variety of plastics, including the following: • Polycarbonate (PC) • Polybutylene-terephthalate (PBT) • Polyphenylene oxide (PPO) • Polyamide resins (Nylon 66, Nylon 6) • Polyphthalamide (PPA)

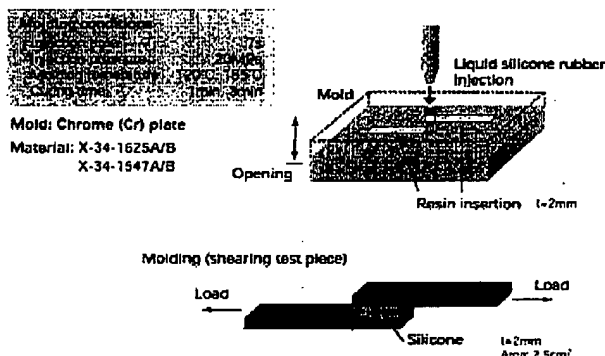
The adhesion obtained with each of these resins has proven resistant to degradation under a wide range of temperatures and humidity.

Results of adhesion testing on various resins

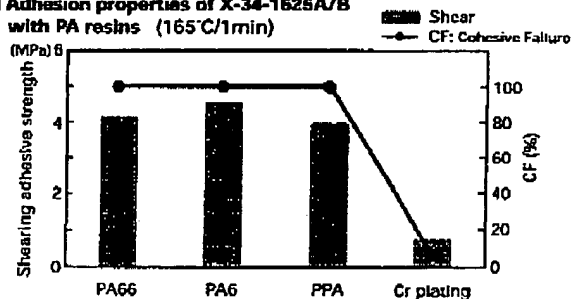
■ Adhesion studies on a part using a previously molded insert:

Shin-Etsu Selective Self-adhesive Liquid Silicone bonds tightly to plastic inserts without bonding to stainless steel or chrome plated steel mold surfaces.

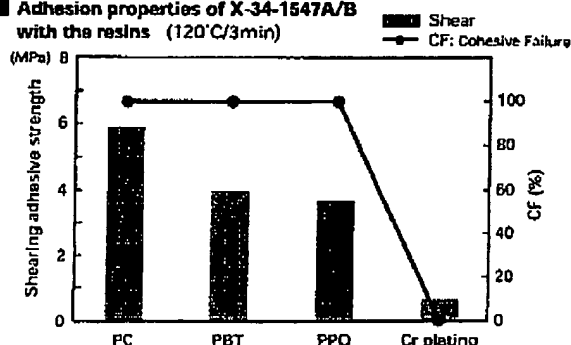
■ Insert molding sketch



■ Adhesion properties of X-34-1625A/B with PA resins (165°C/1min)



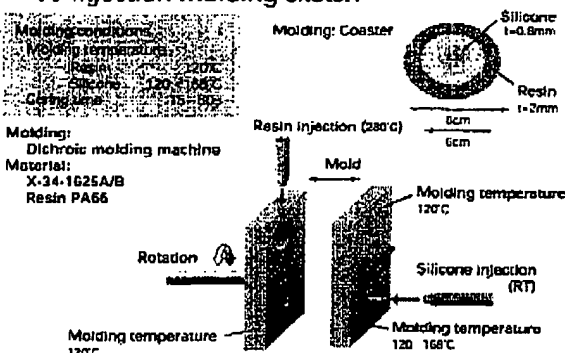
■ Adhesion properties of X-34-1547A/B with the resins (120°C/3min)



■ Adhesion studies on a part made by co-injection molding:

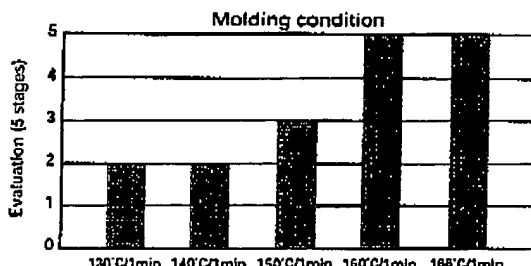
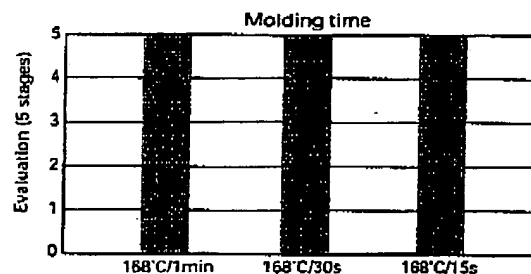
A coaster was molded by using X-34-1625A/B and PA66 in a co-injection molding machine. Using a temperature of 160°C on the silicone side of the mold permitted molding times as short as 15 sec. Adhesion values were comparable to those obtained in the insert molding process. Other resins (PC, PBT) require lower molding temperatures (120°C).

■ Co-injection molding sketch



■ Co-injection molding of X-34-1625A/B and PA66

Evaluation criteria: 5: Excellent (100% cohesive failure)
4: Good (Partial cohesive failure) 3: Marginal 2: Poor 1: No adhesion



shorten the time required for insert molding processes,

High, durable adhesion

Selective Self-adhesive Liquid Silicone also exhibits resistance to temperature and humidity extremes. Bond strengths remained greater than 3 MPa in each of the following studies after 300 hours of aging:

PC resin: Heat aging @ 110°C

Moisture resistance: 85°C/ 85% relative humidity

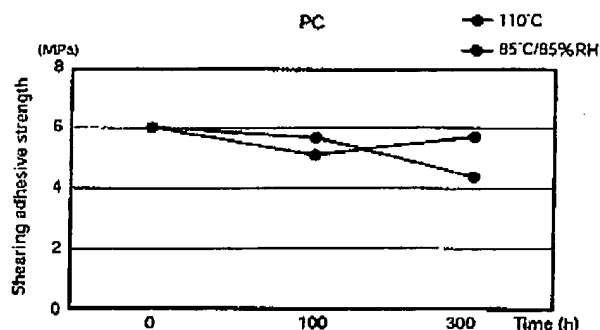
PA resin: Heat aging @ 120°C

Moisture resistance: 85°C/ 85% relative humidity

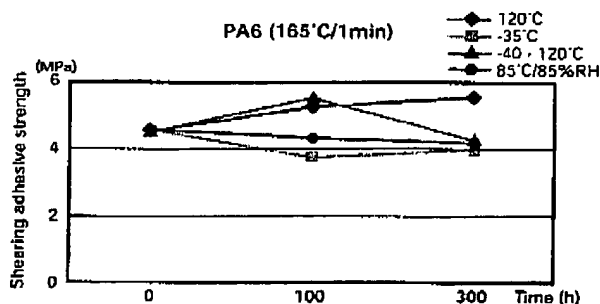
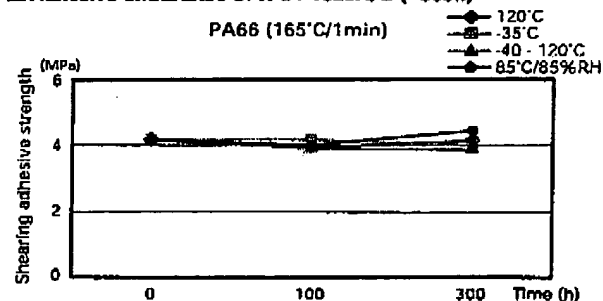
Cold temperature aging: -35°C

Temperature cycling: -40°C to 120°C

Adhesive endurance of X-34-1647A/B (120°C/3min)



Adhesive endurance of X-34-1625A/B (- 300h)



General properties

Items	Types		Products					
			X-34-1625A/B					
Viscosity	Pa·s	A	400	340	450	600	800	
		B	700	800	700	600	850	
Curing time*1	sec	T10	82	66	94	69	30	
		T90	105	102	154	98	55	
Specific gravity			1.11	1.12	1.12	1.13	1.09	
Hardness: Durometer type A*2			40	52	60	68	49	
Elongation at break	%		630	420	240	230	450	
Tensile strength	MPa		9.0	8.3	7.3	7.7	7.5	

*1 Rheometer condition: 120°C (X-34-1625A/B: 150°C) *2 Cure condition: 120°C/10min

(not specified values)

Cautions in using Selective Self-adhesive Liquid Silicone

- Even among the same resin materials, some materials are not suited to addition reactions of silicone rubbers or cannot sufficiently exert adhesion depending on their method of polymerization, degree of refining and types of additive and resin. When designing, check the resin to be used in advance.
- In the situations where the resin surface is dirty, remove the dirt with a solvent or similar.
- As for polyamide resin, it is recommended to dry the resin before molding since it has high water absorption properties. Moreover, attention must be paid to the molding procedure and conditions in the situations where heat treatment and humidity conditioning are performed to acquire dimensional stability.



Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

Silicone Division, Sales and Marketing Department III (HTV Rubbers & LIMS)

6-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

Phone : +81-(0)3-3246-5151 Fax : +81-(0)3-3246-5362

Shin-Etsu Silicones of America, Inc.

1150 Damar Drive, Akron, OH 44305, U.S.A.

Phone : +1-330-630-9860 Fax : +1-330-630-9855

Shincor Silicones, Inc.

1030 Evans Avenue, Akron, OH 44305, U.S.A.

Phone : +1-330-630-9460 Fax : +1-330-630-1491

Shin-Etsu Silicones Europe B. V.

Bolderweg 32, 1332 AV, Almere, The Netherlands

Phone : +31-(0)36-5493170 Fax : +31-(0)36-5326459

Shin-Etsu Silicone Taiwan Co., Ltd.

7F, No.102, Civil Boulevard, Sec.4, Taipei, Taiwan R.O.C.

Phone : +886-(0)2-2751-6999 Fax : +886-(0)2-2751-6769

Shin-Etsu Silicone Korea Co., Ltd.

International Insurance Bldg. 904, 120, 5-ka,

Namdacmoon-ro, Chung-ku, Seoul, Korea

Phone : +82-(0)2-775-9691 Fax : +82-(0)2-775-9690

Shin-Etsu Singapore Pte. Ltd.

150 Ubi Avenue 4, #03-00, Singapore 408825

Phone : +65-6743-7277 Fax : +65-6743-7477

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

Shanghai Liaison Office

2211 Shui On Plaza, 333 Huaihai Zhong Road,

Shanghai, China

Phone : +86-(0)21-5306-9966 Fax : +86-(0)21-5382-3970

- The data and information presented in this catalog may not be relied upon to represent standard values. Shin-Etsu reserves the right to change such data and information, in whole or in part, in this catalog, including product performance standards and specifications without notice.
- Users are solely responsible for making preliminary tests to determine the suitability of products for their intended use. Statements concerning possible or suggested uses made herein may not be relied upon, or be construed, as a guaranty of no patent infringement.
- The silicone products described herein have been designed, manufactured and developed solely for general industrial use only; such silicone products are not designed for, intended for use as, or suitable for, medical, surgical or other particular purposes. Users have the sole responsibility and obligation to determine the suitability of the silicone products described herein for any application, to make preliminary tests, and to confirm the safety of such products for their use.
- Users must never use the silicone products described herein for the purpose of implantation into the human body and/or injection into humans.
- Users are solely responsible for exporting or importing the silicone products described herein, and complying with all applicable laws, regulations, and rules relating to the use of such products. Shin-Etsu recommends checking each pertinent country's laws, regulations, and rules in advance, when exporting or importing, and before using, the products.
- Please contact Shin-Etsu before reproducing any part of this catalog.
Copyright belongs to Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.



The Development and Manufacture of Shin-Etsu Silicones are based on the following registered international quality and environmental management standards.



Gumma Complex	ISO 9001	ISO 14001
Nagetsu Plant	ISO 9001	ISO 14001
Takefu Plant	ISO 9001	ISO 14001 (JQA)

<http://www.silicone.jp/>

©Shin-Etsu 2001.7/2002.3 ①2.B.P. Printed in Japan.

資料 1

ShinEtsu

信越シリコーン

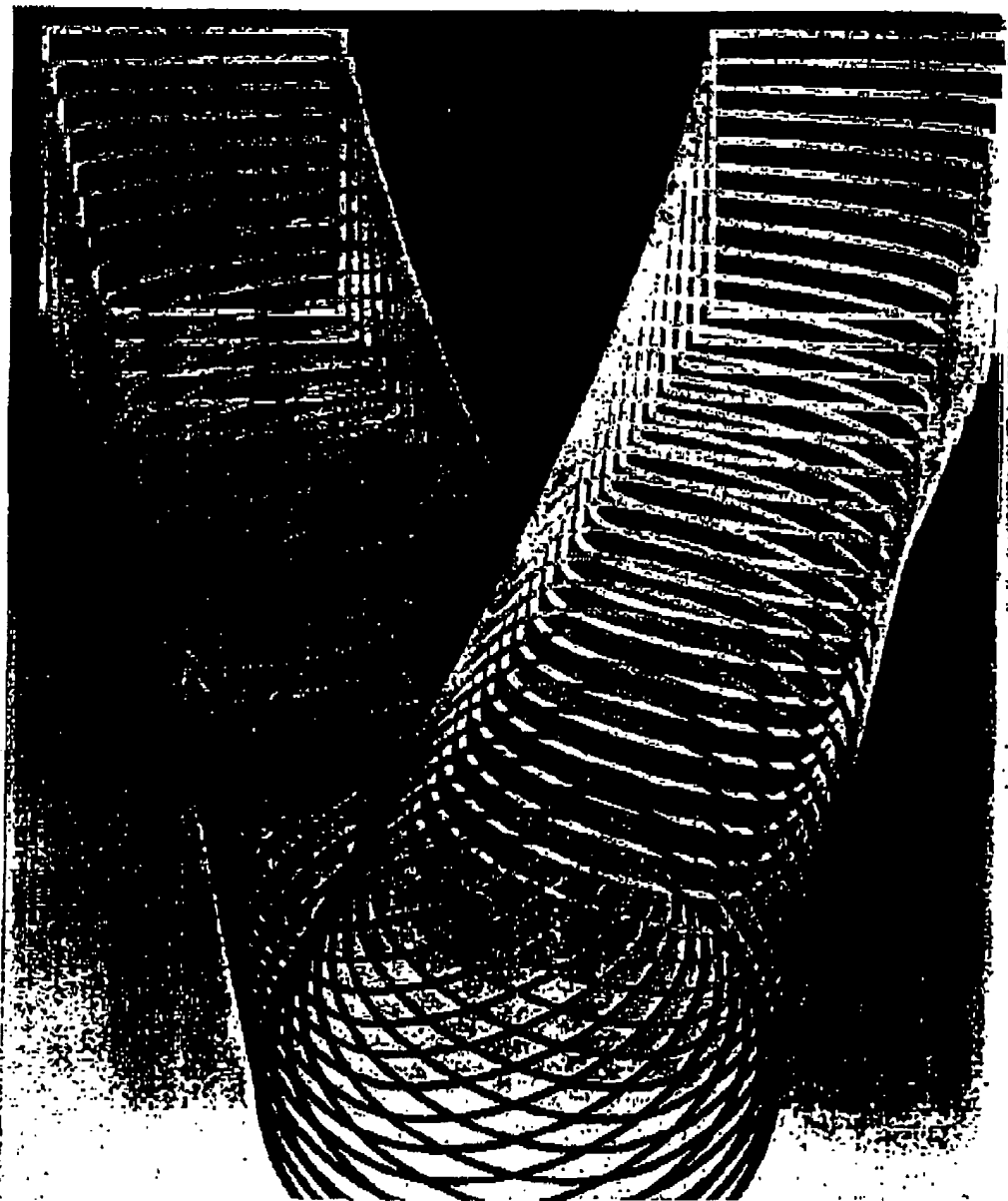
LIMS

Liquid Injection Molding System

液状シリコーンゴム選択接着材料

EXHIBIT

A



Silicone Review (45)

液状シリコンゴム選択接着材料

シリコン電子材料技術研究所
第二部 主任研究員 西谷 典行

はじめに

近年、2色成形やインサート成形など複合成形が盛んになる中で、プライマーを使用せずにプラスチックとシリコンゴムとを一体成形することが可能な材料(選択接着シリコン)を開発したので、以下にその特長、性能、製品について紹介する。

1. 選択接着材料とは

シリコンゴムとプラスチックとの複合材料は、輸送機・OA機器・家電製品など多方面に使用されているが、その製法は個々に成形したものの組み込み、あるいは接着剤による張り合わせなど信頼性に劣るものや、工程が複雑なものとなっている。ところが、この選択接着材料は熱可塑性樹脂に接着する一方で金型には接着せず、かつ接着性の発現が短時間であるという特長を持つため、インサート成形や2色成形への応用が可能である。すなわち、シリコンゴムとプラスチックとの2色成形や、プライマーを使用せずにインサート成形を行うことにより、ゴムと樹脂とが接着し一体化した成形物を得ることができ、従来の2色成形で組み込みにより一体化成形物を得ようとするときの構造上の制約や、インサート成形で発生するブライマーの盛りむら、乾燥状態などによる接着性のばらつきなどの問題を解消することが可能である。

2. 選択接着材料の選別

市販のテストピース7種(6ナイロン、ポリカーボネート(PC)、ポリブタジエンテレフタレート(PBT)、ポリフェニレンオキシド(PPO)、アルミニウム、ニッケルメッキ、クロムメッキ)について図1のような方法でインサート成形を行った結果を示す。

それぞれ樹脂または金属を金型にセットし、金型温度120℃、硬化時間120秒で選択接着材料X-34-1277A/Bを成形し、90度ピール試験を行った結果を図2に示す。図2の示すとおり、金型あるいは金型の表面処理材質であるニッケルやクロムにはほとんど接着性を示さず、ナイロン以外の樹脂には接着していることがわかる。

また、2色成形においても、例えばポリカーボネート樹脂との一体成形を表1のような条件で行い、同様に90度ピールを実施すると接着強度は約8kgf/cm²となり、十分な接着力を得ることができた。

図1. プラスチックインサート成形概略図

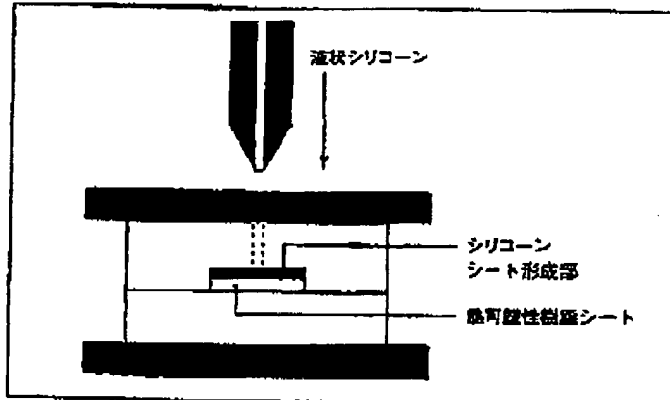


図2. インサート成形による90°ピール接着強度

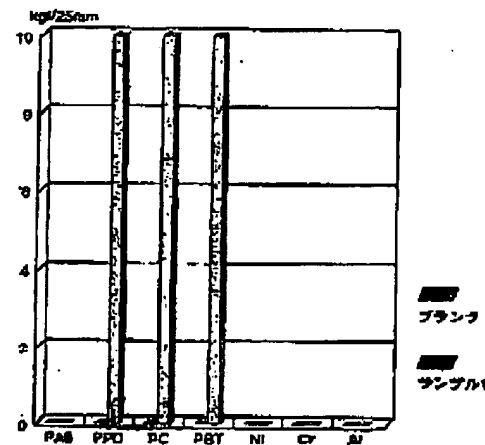


表1. 2色成形条件

	PC	X-34-1277A/B
	285~310	10
	1,100~1,300	120
	50	50
	120~135	120~135
	—	120

硬化特性と成形性

1. 硬化温度

成形品の厚さ、形状により硬化の最適温度は異なりますが、+130℃～+200℃の範囲が標準です。
一般的には、+90℃～+210℃の範囲でも成形可能です。

2. 射出圧力

硬化温度+130℃～+200℃、圧力40kg/cm²～120kg/cm²の範囲の射出成形で良好な結果が得られます。

3. 硬化時間

+150℃における成形品の厚さ1mmあたりの硬化時間は、10秒以下で非常に短いサイクルで成形できます。

4. 見かけ粘度

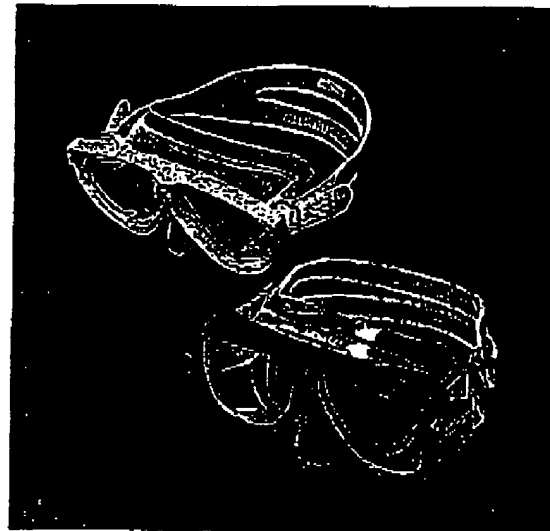
見かけ粘度は剪断速度によく変化しますが、その関係は同対数グラフ上では直線で示されます(図1流動特性参照)。

5. 収縮率

収縮率は、+100℃～+150℃の範囲で2%～3%程度です(一般特性データ参照)。

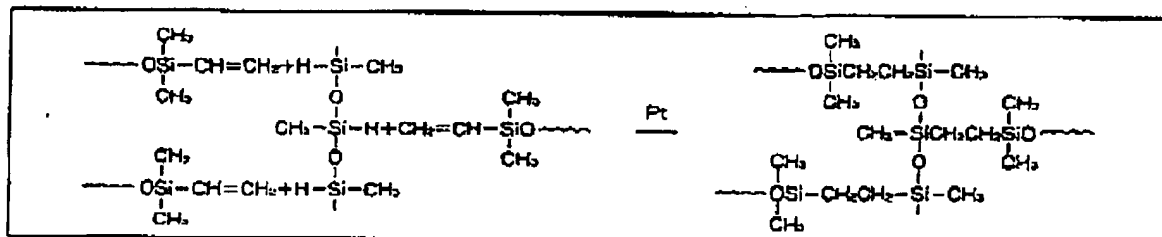
6. ポットライフ

A液、B液混合後のポットライフは、温度に依存しますが、通常製品の場合、室温(25℃)で72時間になたて成形に支障をきたさない粘度を保ちます。ポットライフを延長させたい場合には、ミキシング部分にChiller(冷却装置)をつけることをおすすめします。



硬化機構

LIMS用液状シリコンゴムの硬化機構は、下図のように過酸付加反応です。この反応は、加熱によって促進が進み、高温になるにしたがって硬化の時間は短くなります。

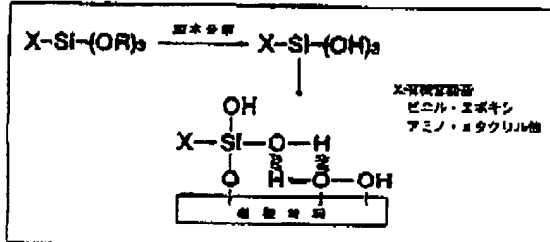


4

3. 接着メカニズムについて

では、なぜ金型に接着せず、樹脂との接着のみが可能になるのか。例えば、シランカップリング剤（CFシラン）をプライマーとして、あるいは添加剤として使用する一般的な接着モデルは、図3のように有機材料と反応する部分と無機材料、すなわち金属（Metal-OR）やガラス（Si-OH）と反応する部分を有するシランが、材料間の化学的な相互作用（化学反応、水素結合、分子間力など）を高めることにより接着性を発現するものである。ところが本選択接着材料は、金型とは接着しないという特徴であることから、これらCFシランを接着助剤として使用することはできない。そこで図4に示すように、特に樹脂成分との相互作用（樹脂との界面における相溶、分子間力など）が強く、かつ接着助剤が深部に組み込まれることにより短時間で十分な接着性が発現できる接着系を見いだしたものである。

図3.



4. 選択接着材料

表2に各種選択接着材料を紹介する。なお、同じ樹脂材料でもその重合方法や精製度合、可成剤の種類などによりシリコンの付加反応に向かないもの、接着力が十分に発現できないものなどがあるため、製品設計の際は、まず実際に使用する樹脂材料で事前チェックすることが必要である。

表2 選択接着材料の主な特性

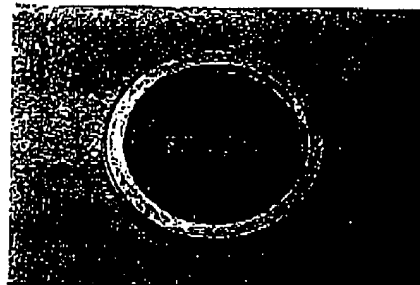
	X-34-1277A/B	X-34-1547A/B	X-34-1427A/B	X-34-1464A/B
	ノンブリード	ノンブリード	ノンブリード	オイルブリード
	210/730 [3,100/7,300]	340/910 [3,400/8,100]	480/700 [4,500/7,000]	550/660 [5,500/6,600]
	82/105	88/102	94/104	30/12
	1.11	1.12	1.12	1.11
	42	52	82	35
	630	420	240	460
	9.0 [92]	8.3 [85]	7.4 [76]	5.9 [60]

*SI単位、11 従来単位

*1 レオメーター条件: 120℃

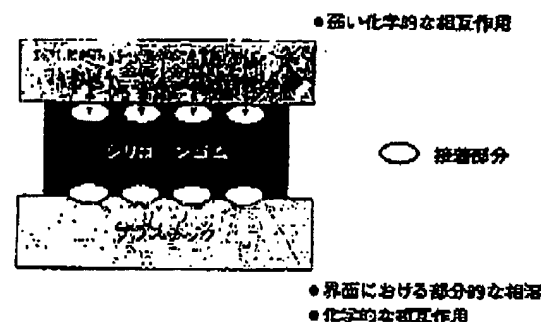
*2 キュアー条件: 120℃/10min

(数値値ではありません)



シリコンとプラスチックとの2色層によるコアシェル

図4. 選択接着材料の接着機構モデル



おわりに

以上、プラスナックとノンプライマーで一体成形が可能な選択接着材料を紹介したが、選択接着可能な樹脂の種類については、制約があるのが現状である。ナイロンや汎用樹脂については現時点において選択接着は難しく、各種材料の複合化、硬化化が進む流れの中で樹脂とゴムとの一体成形体の需要は多く、引き続きこれら樹脂についても開発を行っていきたい。

Shin-Etsu

信越化学工業株式会社

液状シリコンゴム射出成形システムについてのお問い合わせは

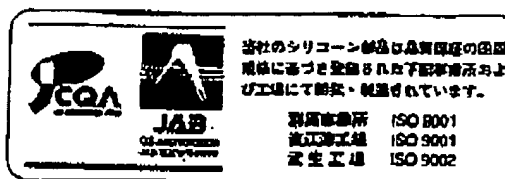
本社 シリコン事業本部 〒100-0004 東京都千代田区大手町2-6-1 朝日東海ビル
営業第二部

TEL(03)3246-5151

大阪支店	〒550-0002 大阪市西区江戸堀1-11-4 日本火災大阪ビル	TEL(06)8444-8226
名古屋支店	〒450-0002 名古屋市中村区名駅4-27-23 名古屋三井ビル東館	TEL(052)581-6515
福岡支店	〒810-0001 福岡市中央区天神1-12-20 日之出東京海上ビル	TEL(092)781-0915
札幌営業所	〒060-0001 札幌市中央区北一丁目 北一ビル	TEL(011)221-6471
仙台営業所	〒980-0811 仙台市青葉区一番町4-6-1 仙台第一生命タワービル	TEL(022)254-2777
新潟営業所	〒950-0087 新潟市東大通1-2-23 北陸ビル	TEL(026)247-3321
北陸営業所	〒910-0005 福井市大手2-7-15 栗田生命福井ビル	TEL(0776)26-1551
長野営業所	〒381-0034 長野市中村町259 昭和ビル	TEL(026)228-9104
北関東営業所	〒370-0006 高崎市岡田町3-10-0 岡田町センター南ビル	TEL(027)383-2731
広島営業所	〒730-0037 広島市中区中町7-32 日本生命広島ビル	TEL(082)248-3931

ご用命は

- 当カタログのデータは、規格値ではありません。また記載内容は、性能向上、仕様変更などのため断りなく変更することがあります。
- ご使用に際しては、必ず貴社にて事前にテストを行い、使用目的に適合するかどうかご確認ください。なお、ここで紹介する用途はいかなる特許に対しても抵触しないことを保証するものではありません。
- 当社シリコン製品は、一般工業用途向けに開発されたものです。医療用その他特殊な用途へのご使用に際しては貴社にて事前にテストを行い、当該用途に使用することの安全性をご確認のうえご使用ください。なお、医療用インプラント製品には絶対に使用しないでください。
- 本資料を紙置されるときは、本社シリコン事業本部へご連絡ください。



カタログの記載内容は平成11年9月現在のものです。

©Shin-Etsu 99.9.21 B.P. Printed in Japan.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.